

540377

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 8 月 5 日 (05.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/065119 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B32B 25/16

1008323 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000403

(22) 国際出願日: 2004 年 1 月 20 日 (20.01.2004)

(74) 代理人: 山下 昭彦, 外(YAMASHITA, Akihiko et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 16 番 10 号 オークビル京橋 4 階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-011686 2003 年 1 月 20 日 (20.01.2003) JP  
特願2003-011687 2003 年 1 月 20 日 (20.01.2003) JP  
特願2003-123205 2003 年 4 月 28 日 (28.04.2003) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北原 静夫 (KI-TAHARA, Shizuo) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 豊嶋 哲也 (TOYOSHIMA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 前田 耕一郎 (MAEDA, Kouichirou) [JP/JP]; 〒1058550 東京都港区芝公園二丁目 4 番 1 号 ゼオン化成株式会社内 Tokyo (JP). 小出村 順司 (KODEMURA, Junji) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 豊 (KATOH, Yutaka) [JP/JP]; 〒

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MULTILAYER BODY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 積層体およびその製造方法

(57) Abstract: A multilayer body which is excellent in adhesion between a polymer base and a thin film formed on the polymer base by a dry film-forming method such as chemical vapor deposition and vacuum deposition even when the polymer base is composed of a nonpolar polymer and a method for producing such a multilayer body are disclosed. A mode of the multilayer body comprises a polymer base, a primer layer which is formed on the surface of the polymer base and contains a cyclization product of a conjugated diene polymer or a derivative thereof, namely a cyclized rubber, and a thin film formed on the surface of the primer layer by a dry film-forming method. A method for producing this multilayer body is also provided. Another mode of the multilayer body comprises a polymer base composed of a polymer forming material into which a cyclization product of a conjugated diene polymer or a derivative thereof, namely a cyclized rubber is blended and a thin film formed on the surface of the polymer base by a dry film-forming method. A method for producing this multilayer body is also provided.

(57) 要約: 本発明は、非極性のポリマーからなるポリマー基材であっても、該基材と化学的気相成長法や真空蒸着法等の乾式成膜法により積層された薄膜との密着性に優れる積層体およびその製造方法を提供することを目的とするものである。上記目的を達成するために、本発明は、ポリマー基材と、前記ポリマー基材の表面に形成された、共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムを含有するプライマー層と、前記プライマー層表面に乾式成膜法により積層された薄膜と、を有する積層体およびその製造方法を提供する。また本発明は、ポリマー成形材料に共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムが配合されたポリマー基材と、前記ポリマー基材の表面に乾式成膜法により積層された薄膜と、を有する積層体およびその製造方法を提供する。

WO 2004/065119 A1

## 明 細 書

## 積層体およびその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、積層体およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、非極性のポリマーからなるポリマー基材であっても、該基材と化学的気相成長法や真空蒸着法等の乾式成膜法により積層された薄膜との密着性に優れる積層体およびその製造方法に関するものである。

10

## 背景技術

従来、プラスチック成形品に金属を蒸着させた金属蒸着製品は、優れた装飾性、ガスバリア性および光遮断性を有することから、広く食品容器等に用いられ、また、プラスチックフィルムに酸化珪素膜を蒸着した積層フィルムは、透明性を有し、かつ、ガスバリア性の高い包装材等に用いられている。

15

しかしながら、ポリプロピレン樹脂やポリエチレン樹脂等の非極性のポリマーを原料とした場合、蒸着された薄膜の密着性に劣り、剥離しやすいといった問題があった。

このような問題点を解決するために、プラスチック成形品もしくはプラスチックフィルム表面を、コロナ放電、火炎放射、放射線照射等により物理的に粗面処理を施し、これによるアンカー効果を用いて蒸着された薄膜との密着性を向上させる方法が知られている。さらに粗面処理を施した表面に、ポリエステル樹脂やポリアミド樹脂などの極性を有する重合体を塗布した後、蒸着する方法も知られている。しかしながら、このような方法を用いても、蒸着された薄膜の密着性は

20

不十分であった。

また、プラスチック材料に添加剤を配合することにより蒸着膜との密着性を向上させる方法も提案されている。例えば、無水マレイン酸をグラフト重合させた無水マレイン酸変性ポリプロピレンをポリプロピレンに配合する方法（特開昭50-61469号公報）や、酸化マグネシウムおよび珪酸マグネシウムを結晶性

25

のプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体に配合する方法（特開平8-104977号公報）が挙げられる。

しかしながら、これらの方法では添加剤を均一に分散させることが困難であり、プラスチック材料と蒸着膜との密着性にムラが生じ易く、かつ、蒸着された薄膜  
5 の密着性は満足いくものではなかった。

一方、近年、上記のような薄膜の一種として非晶質炭素膜が注目されている。非晶質炭素膜は、X線回析ではっきりとした結晶構造を示さないアモルファス状の炭素膜、あるいは該炭素膜中に存在する炭素の未結合手に水素を結合させた水素化炭素膜であり、a-C:H膜、i-C膜、ダイヤモンドライクカーボン（D  
10 LC）膜とも呼ばれている。

非晶質炭素膜は、高硬度（HV3000以上）である、耐摩耗性に優れる、表面平滑性に優れる、摩擦係数が小さい、離型性に優れる、耐薬品性・耐食性に優れる、酸素・水蒸気等のガスバリア性に優れる、近赤外線透過率に優れる、絶縁性に優れる等、物性的にはダイヤモンドに近い特性を有し、その成膜条件が  
15 ダイヤモンド薄膜に比べ簡単なことから、種々の基材の表面処理膜としての期待が高まっている。

従来、非晶質炭素膜の成膜方法としては、例えば、炭素原子を含有する原料を真空下、高熱でガス化して基材表面に非晶質炭素膜を形成する方法が知られている。しかしながら、この方法では、基材に高熱がかかるので、基材としては金属  
20 やセラミック等の耐熱性の高いものに限定される問題があった。

近年、非晶質炭素膜形成のドライプロセス技術が進歩し、低温での膜形成が可能となり、ポリマー基材の表面処理への応用が進んでいる。

例えば、特開平11-58587号公報には、ポリエチレンテレフタレート製フィルムに膜厚が0.1  $\mu$ mの非晶質炭素膜を形成したガスバリア性の積層フィルムが、特開2001-49433号公報には、ポリカーボネートやポリメチルメタクリレートなどの極性の重合体表面に、膜厚が2~3  $\mu$ mの高硬度で透明な非晶質炭素膜を形成した積層体が開示されている。しかしながら、上記のような重合体と非晶質炭素膜との密着性は比較的良好であるものの、ポリマー基材として、ポリプロピレンなどの非極性の重合体を用いると、該ポリマー基材と非晶質

炭素膜との密着性に乏しく、剥がれやすい問題がある。

例えば、特開 2 0 0 0 - 1 1 7 8 8 1 号公報には、ポリプロピレン製容器の内表面に膜厚が 0 . 0 2 5  $\mu$  m の非晶質炭素膜を形成したガスバリア性の積層体が、また、特開 2 0 0 1 - 3 1 0 4 1 2 号公報には、ポリエチレンフィルムやポリプロピレンフィルムに膜厚が 0 . 0 4  $\mu$  m の非晶質炭素膜を形成したガスバリア性の積層フィルムが開示されている。これらの積層体は、ポリマー基材と非晶質炭素膜との密着性に劣る上に、形成する非晶質炭素膜の膜厚を厚くしようとすると、非晶質炭素膜の内部応力が増大し、より剥がれ易くなる問題がある。

## 10 発明の開示

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、非極性のポリマーからなるポリマー基材であっても、該基材と化学的気相成長法や真空蒸着法等の乾式成膜法により積層された薄膜との密着性に優れる積層体およびその製造方法を提供することを目的とする。

15 本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ポリマー基材表面に環化ゴムを含有するプライマー層を設けるか、または、ポリマー成形材料に環化ゴムを配合したポリマー基材を用いることにより、ポリマー基材と乾式成膜法により積層された薄膜との密着性を著しく改善できることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

20 かくして本発明によれば、以下の発明 1 ～ 2 5 が提供される。

1. ポリマー基材と、前記ポリマー基材の表面に形成された、共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムを含有するプライマー層と、前記プライマー層表面に乾式成膜法により積層された薄膜と、を有する積層体。

2. 環化ゴムの重量平均分子量が 1, 0 0 0 ～ 1, 0 0 0, 0 0 0 である前記  
25 の積層体。

3. 環化ゴムの環化率が 1 0 % 以上である前記の積層体。

4. 環化ゴムのゲル量が 1 0 重量% 以下である前記の積層体。

5. プライマー層中の環化ゴムの含有量が 1 0 重量% 以上である前記の積層体。

6. 共役ジエン重合体環化物の誘導体が、極性基含有化合物を用いる変性反応



で共役ジエン重合体環化物に極性基が導入されたものである前記の積層体。

7. 極性基が酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、エステル基、エポキシ基およびアミノ基からなる群より選ばれた少なくともひとつの基である前記の積層体。

5      8. 導入された極性基の比率が、環化ゴム100g当たり、0.1～200ミリモルである前記の積層体。

9. プライマー層の膜厚が0.1～200 $\mu$ mである前記の積層体。

10. ポリマー基材を構成するポリマーが炭化水素系樹脂である前記の積層体。

11. 薄膜の膜厚が1nm～100 $\mu$ mである前記の積層体。

10      12. 薄膜が非晶質炭素膜である前記の積層体。

13. ポリマー基材の表面に、共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムを含有するプライマーを塗布して、前記ポリマー基材の表面にプライマー層を形成した後、前記プライマー層表面に乾式成膜法により薄膜を積層することを特徴とする積層体の製造方法。

15      14. ポリマー成形材料に共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムが配合されたポリマー基材と、前記ポリマー基材の表面に乾式成膜法により積層された薄膜と、を有する積層体。

15. 環化ゴムの重量平均分子量が1,000～1,000,000である前記の積層体。

20      16. 環化ゴムの環化率が10%以上である前記の積層体。

17. 環化ゴムのゲル量が10重量%以下である前記の積層体。

18. 共役ジエン重合体環化物の誘導体が、極性基含有化合物を用いる変性反応で共役ジエン重合体環化物に極性基が導入されたものである前記の積層体。

25      19. 極性基が酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、エステル基、エポキシ基およびアミノ基からなる群より選ばれた少なくともひとつの基である前記の積層体。

20. 導入された極性基の比率が、環化ゴム100g当たり、0.1～200ミリモルである前記の積層体。

21. 環化ゴムの配合量が、ポリマー成形材料100重量部に対して、0.1

～50重量部である前記の積層体。

22. ポリマー成形材料を構成するポリマーが炭化水素系樹脂である前記の積層体。

23. 薄膜の膜厚が1nm～100μmである前記の積層体。

5 24. 薄膜が、非晶質炭素膜である前記の積層体。

25. ポリマー成形材料に共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムが配合されたポリマー基材の表面に、乾式成膜法により薄膜を積層することを特徴とする積層体の製造方法。

10 本発明によれば、非極性のポリマーからなるポリマー基材であっても、該基材と化学的気相成長法や真空蒸着法等の乾式成膜法により積層された薄膜との密着性に優れる積層体およびその製造方法が提供される。特に、薄膜として非晶質炭素膜を用いた場合に、非晶質膜の膜厚を厚くしても、密着性が著しく改善される。

発明を実施するための最良の形態

15 以下、本発明の積層体およびその製造方法について、第1の態様と第2の態様に分けて、それぞれ説明する。

A. 第1の態様

20 第1の態様の積層体は、ポリマー基材と、前記ポリマー基材の表面に形成された、共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムを含有するプライマー層と、前記プライマー層表面に乾式成膜法により積層された薄膜と、を有することを特徴とする。

25 本態様におけるプライマー層は、共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムを含有する。プライマー層中の環化ゴム含有量は、好ましくは10重量%以上、より好ましくは30重量%以上、特に好ましくは50重量%以上である。この含有量が低すぎると、密着性の改善効果が劣る傾向にある。

本態様で用いる環化ゴムの環化率は、通常、10%以上、好ましくは40～95%、より好ましくは60～90%である。環化率をこの範囲にすると、薄膜の密着性を改善する特性が良好になる。

ここで、環化率とは、プロトンNMR分析により共役ジエン重合体の環化反応

前後における二重結合由来のプロトンのピーク面積をそれぞれ測定し、環化反応前を100とした時の環化物中に残存する二重結合の割合を求め、計算式＝ $(100 - \text{環化物中に残存する二重結合の割合})$ により表される値である。

5 環化ゴムの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ (GPC) 法 (標準ポリスチレン換算値) での測定値で、通常、1,000～1,000,000、好ましくは10,000～500,000、より好ましくは30,000～300,000の範囲である。環化ゴムの $M_w$ が過度に小さいと、薄膜の密着性が低下する傾向にあり、逆に過度に大きいと均一な膜厚のプライマー層を形成しにくくなる傾向にある。

10 環化ゴムのガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、特に限定されるものではなく、用途に応じて適宜選択できるが、通常、 $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $20 \sim 90^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $30 \sim 70^\circ\text{C}$ の範囲である。環化ゴムの $T_g$ が、これらの範囲を超える場合は取扱い性に問題が生じる場合がある。

15 環化ゴムの環化度 ( $n$ )、すなわち環のつながりは、通常、 $n = 1 \sim 3$ の範囲である。環化ゴムのゲル量は、通常、10重量%以下、好ましくは5重量%以下であるが、実質的にゲルを有しない環化ゴムであることが特に好ましい。ゲル量が多いと、後述するプライマー層形成に際しての塗布工程に問題が生じる可能性がある。

20 共役ジエン重合体環化物は、共役ジエン単量体、または共役ジエン単量体及び共役ジエン単量体と共重合可能な他の単量体を (共) 重合させた共役ジエン重合体を、酸触媒の存在下に環化させて得られるものである。

25 共役ジエン単量体としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエンなどが挙げられる。これらの単量体は、単独でも2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

共役ジエン単量体と共重合可能な他の単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、2,4-ジメチ

- ルスチレン、エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、α-メチルスチレン、α-メチルー-p-メチルスチレン、o-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-クロルスチレン、p-ブロモスチレン、2-メチルー-1, 4-ジクロルスチレン、2, 4-ジブロモスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル
- 5 単量体；エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの鎖状オレフィン単量体；シクロペンテン、2-ノルボルネンなどの環状オレフィン単量体；1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン単量体；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）クリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル；
- 10 （メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミドなどが挙げられる。これらの単量体は、単独でも2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

共役ジエン重合体における共役ジエン単量体単位の含有量は、本態様の効果を損なわない範囲で適宜選択されるが、通常、40モル%以上、好ましくは60モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上である。この含有量が少ないと、環

15 化率を上げることが困難になり、所期の物性改善効果が得にくい傾向にある。

共役ジエン重合体の重合方法は常法に従えばよく、例えば、チタンなどを触媒成分として含むチーグラ系重合触媒、アルキルリチウム重合触媒、またはラジカル重合触媒などの従来公知の触媒を用いて、溶液重合または乳化重合により行われる。

- 20 かかる共役ジエン重合体の具体例としては、天然ゴム（NR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、ポリイソプレンゴム（IR）、ポリブタジエンゴム（BR）、イソプレン-イソブチレン共重合ゴム（IIR）、エチレン-プロピレン-ジエン系共重合ゴム、ブタジエン-イソプレン共重合ゴム（BIR）等を挙げることができる。なかでも、ポリイソプレンゴム（IR）およびポリブタジエン
- 25 ゴム（BR）が好ましい。

共役ジエン重合体の環化は、通常、共役ジエン重合体を炭化水素系溶媒中に溶解し、酸触媒の存在下で反応させることにより行われる。

酸触媒は、環化反応に通常用いられるものであればよく、例えば、硫酸；フルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、



キシレンスルホン酸、炭素数 2 ～ 16 のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸などの有機スルホン酸およびこれらの無水物またはアルキルエステルなどの有機スルホン酸化合物；三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、エチルアンモニウムクロリド、臭化アルミニウム、五塩化アンチモン、六塩化タングステン、塩化鉄などの金属ハロゲン化物類；などが挙げられる。これらの酸触媒は、単独でも、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、有機スルホン酸化合物が好ましく、p-トルエンスルホン酸がより好ましい。

酸触媒の使用量は、共役ジエン重合体 100 重量部当たり、通常、0.05 ～ 10 重量部、好ましくは 0.1 ～ 5 重量部、より好ましくは 0.3 ～ 2 重量部である。

反応に用いる炭化水素系溶媒としては、環化反応を阻害しないものであれば特に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；などが挙げられる。なかでも、沸点が 70℃ 以上のものが好ましい。また、共役ジエン重合体の重合反応に用いられる溶媒をそのまま用いることもでき、この場合は、重合が終了した重合反応液に酸触媒が加えられる。

溶媒の使用量は、共役ジエン系重合体の固形分濃度が、通常、5 ～ 60 重量%、好ましくは 20 ～ 40 重量%となる範囲である。

環化反応は、加圧、減圧または大気圧いずれの圧力下でも行うことができるが、操作の簡便性の点から大気圧下で行うことが望ましく、なかでも乾燥気流下、とくに乾燥窒素や乾燥アルゴンの雰囲気下で行うと水分由来の副反応を抑えることができる。

また、反応温度や反応時間は常法に従えばよく、反応温度は、通常、50 ～ 150℃、好ましくは 80 ～ 110℃であり、反応時間は、通常、0.5 ～ 10 時間、好ましくは 2 ～ 5 時間である。

以上のようにして得られた共役ジエン重合体環化物は、通常、常法により、環化触媒を不活性化した後、環化触媒残渣を除去し、不活性溶媒を除去して、固形

物として取得する。

前記共役ジエン重合体環化物の誘導体としては、極性基含有化合物を用いる変性反応で前記共役ジエン重合体環化物に極性基を導入したものが使用できる。

変性反応に使用する極性基含有化合物は、共役ジエン重合体環化物に極性基を  
5 導入することができる化合物であれば特に限定されるものではなく、例えば、酸  
無水物基、カルボキシ基、水酸基、チオール基、エステル基、エポキシ基、ア  
ミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、ハロゲンなどの極性基を有するエチレ  
ン性不飽和化合物が挙げられる。

極性基としては、薄膜の密着性の改良効果に優れる点で、酸無水物基、カルボ  
10 キシ基、水酸基、エステル基、エポキシ基、アミノ基が好ましく、酸無水物基、  
カルボキシ基、水酸基がより好ましい。

酸無水物基またはカルボキシ基を有する化合物としては、例えば、無水マレ  
イン酸、無水イタコン酸、無水アコニット酸、ノルボルネンジカルボン酸無水物、  
アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸などのエチレン性不飽和化合物が挙げら  
15 れる。なかでも、無水マレイン酸が反応性、経済性の点で賞用される。

水酸基を含有する化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキ  
シエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピルなどの不飽和酸のヒドロ  
キシアルキルエステル類；N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-(2-  
ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミドなどのヒドロキシ基を有する不飽  
20 和酸アミド類；ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピ  
レングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール-プロピ  
レングリコール)モノ(メタ)アクリレートなどの不飽和酸のポリアルキレングリ  
コールモノエステル類；グリセロールモノ(メタ)アクリレートなどの不飽和酸  
の多価アルコールモノエステル類；などが挙げられる。これらの中でも、不飽和  
25 酸のヒドロキシアルキルエステル類が好ましく、特にアクリル酸2-ヒドロキシ  
エチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルが好ましい。

その他の極性基を含有するエチレン性不飽和化合物としては、例えば、メチル  
(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレ  
ート、グリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレ

ート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリルなどが挙げられる。

極性基含有化合物を共役ジエン重合体環化物に導入する方法は特に限定されないが、エチレン性不飽和化合物を付加する場合には、一般にエン付加反応または  
5 グラフト重合反応と呼ばれる公知の反応に従えばよい。

この付加反応は、共役ジエン重合体環化物と極性基含有化合物とを、必要に応じてラジカル発生剤の存在下に反応させることによって行われる。ラジカル発生剤としては、例えば、ジ-*t e r t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t e r t*-ブチルパーオキシドベンゾエート、メ  
10 チルエチルケトンパーオキシドなどのパーオキシド類；アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル2，2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）などのアゾニトリル類；などが挙げられる。

付加反応は、固相状態で行なっても、溶液状態で行なってもよいが、反応制御がし易い点で、溶液状態で行なうことが好ましい。使用される溶媒としては、例  
15 えば、前述したような環化反応における炭化水素系溶媒と同様のものが挙げられる。

極性基含有化合物の使用量は、適宜選択されるが、導入された極性基の比率が、変性後の環化ゴム100gあたり、通常、0.1～200ミリモル、好ましくは1～100ミリモル、より好ましくは5～50ミリモルとなるような範囲である。

20 極性基を導入する反応は、加圧、減圧または大気圧いずれの圧力下でも行うことができるが、操作の簡便性の点から大気圧下で行うことが望ましく、なかでも乾燥気流下、特に乾燥窒素や乾燥アルゴンの雰囲気下で行うと水分由来の副反応が抑えることができる。

また反応温度や反応時間は常法に従えばよく、反応温度は、通常、30～25  
25 0℃、好ましくは60～200℃であり、反応時間は、通常、0.5～5時間、好ましくは1～3時間である。

環化ゴムは、さらに必要に応じて、充填剤、帯電防止剤、老化防止剤、潤滑剤、架橋剤、ブロッキング防止剤、着色剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤などの添加剤を含有してもよい。

プライマー層は、上記の環化ゴムを必須成分として含有するが、ポリマー基材の種類や薄膜の種類に応じて、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、塩素化オレフィン樹脂、シリコーンゴム、アクリルゴムなどの他のポリマー成分；顔料、染料、充填剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、増粘剤、分散剤、界面活性剤などの添加剤；などを含有していてもよい。

本態様におけるプライマー層の膜厚は、特に限定されないが、通常、 $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内である。

10 本態様におけるポリマー基材を構成するポリマーとしては、例えば、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂、エラストマーなどが挙げられる。

熱可塑性樹脂としては、例えば、炭化水素系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリサルホン系樹脂、ポリエーテルサルホン系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチレート樹脂、ポリアリレート樹脂などを挙げることができる。

硬化性樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、フェノール樹脂、クレゾール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、フラン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。

20 硬化様式としては、例えば、紫外線や電子線などの活性照射線を照射することにより硬化するもの、触媒の存在下、熱を加えることにより単量体を重合させて硬化させるもの、2液を混合した後、加熱して硬化させるものなどが挙げられる。

25 エラストマーとしては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどの加硫ゴム、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。

前記のポリマーの中でも、非極性のポリマーからなるポリマー基材において、薄膜の密着性が著しく改善される。このような非極性のポリマーとしては、炭化水素系樹脂が挙げられ、なかでも鎖状オレフィン系樹脂および環状オレフィン系



樹脂であることが好ましい。

鎖状オレフィン系樹脂としては、具体的には、エチレン、プロピレン、ブテンなどの炭素数2～4を有する $\alpha$ -オレフィンの単独重合体または共重合体を挙げることができる。なかでも、汎用性のある点から、ポリエチレンおよびポリプロ

5 ピレン樹脂が好ましく、ポリプロピレン樹脂がより好ましい。

ポリプロピレン樹脂としては、プロピレンを主成分とする単量体を重合して得られる重合体または共重合体であれば、特に限定されるものではなく、例えば、プロピレンの単独重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体、プロピレン-エチレン- $\alpha$ -オレフィン三元共重合体などが挙げられる。

環状オレフィン系樹脂としては、特開平7-231928号公報に記載のノルボルネン系樹脂等を挙げることができる。このようなノルボルネン系樹脂は、少なくともノルボルネン系単量体を含むものを重合したものであり、例えば、(i) ノルボルネン系単量体の開環（共）重合体、及び必要に応じてマレイン酸付加、シクロペンタジエン付加のごときポリマー変性を行なったもの、(ii) 前記の(i) を水素添加した樹脂、(iii) ノルボルネン系単量体を付加型重合させた樹脂、(iv) ノルボルネン系単量体とエチレンや $\alpha$ -オレフィンなどのオレフィン系単量体と付加型共重合させた樹脂などが挙げることができる。重合方法および水素添加方法は、常法により行なうことができる。

20 ノルボルネン系単量体としては、例えば、ノルボルネン、およびそのアルキルおよび／またはアルキリデン置換体、例えば、5-メチル-2-ノルボルネン、5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等、およびこれらのハロゲン等の極性基置換体；ジシクロペンタジエン、2, 3-ジヒドロジシクロペンタジエン等；ジメタノオクタヒドロナフタレン、そのアルキルおよび／またはアルキリデン置換体、およびハロゲン等の極性基置換体、例えば、6-メチル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチリデン-1, 4:5, 8-ジ

メタノー1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-クロロ-1, 4:5, 8-ジメタノー1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-シアノー1, 4:5, 8-ジメタノー1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-ピリジルー1, 4:5, 8-ジメタノー1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-メトキシカルボニルー1, 4:5, 8-ジメタノー1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン等；シクロペンタジエンとテトラヒドロインデン等との付加物；シクロペンタジエンの3～4量体、例えば、4, 9:5, 8-ジメタノー3a, 4, 4a, 5, 8, 8a, 9, 9a-オクタヒドロ-1H-ベンゾインデン、4, 11:5, 10:6, 9-トリメタノー3a, 4, 4a, 5, 5a, 6, 9, 9a, 10, 10a, 11, 11a-ドデカヒドロ-1H-シクロペンタアントラセン；等が挙げられる。

本態様に用いることができるノルボルネン系樹脂は、トルエンまたはシクロヘキサン溶媒によるゲル・パーミエーション・クロマトグラフ（GPC）法で測定した重量平均分子量が、通常、1, 000～1, 000, 000、好ましくは10, 000～500, 000、より好ましくは20, 000～100, 000の範囲のものが好適に用いられる。重量平均分子量が過度に小さいと、ポリマー基材の物理的強度が劣り、逆に過度に大きいと成形し難くなる場合がある。

ノルボルネン系樹脂がノルボルネン系単量体の開環重合体を水素添加して得られるものである場合、その水素添加率は、耐熱劣化性、耐光劣化性などの観点から、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上、特に好ましくは99%以上である。

上記のポリマーは、それぞれ単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

ポリマー基材は、上記のポリマー以外に、必要に応じて、充填剤、帯電防止剤、老化防止剤、潤滑剤、架橋剤、ブロッキング防止剤、着色剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤などの添加剤を含有してもよい。

ポリマー基材の形状としては、特に限定されないが、球状、棒状、円柱状、板状、シート状、フィルム状など、最終製品に応じた種々の形状が挙げられる。

ポリマー基材は、通常、従来公知の成形方法によって成形されて用いられる。成形方法としては、例えば、押出成形法、キャスト成形法、カレンダー成形法、真空成形法、射出成形法、インフレーション成形法、ブロー成形法などが挙げられる。

- 5     ポリマー基材の成形品としては、例えば、フィルム成形品、射出成形品、押出成形品、真空成形品、ブロー成形品などが挙げられる。なかでも、フィルム成形品および射出成形品が好ましく使用できる。

- 10     フィルム成形品としては、例えば、押出成形法やキャスト成形法で成形された未延伸フィルムであっても、さらに、この未延伸フィルムを、一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸などの延伸方法により製造した延伸フィルムであってもよい。なかでも、延伸フィルムが好ましく使用できる。

フィルムの厚みは、用途に応じて適宜選択されるが、通常、 $1 \sim 1,000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ である。

- 15     フィルムの幅や長さは、特に制限なく、用途に応じて適宜選択することができる。

本態様における薄膜は、プライマー層の表面に乾式成膜法により積層されるものである。

- 20     本態様において、乾式成膜法とは、通常、金属、金属酸化物、有機物などをガス化して基材表面に成膜する方法をいう。この方法は、物理的成膜法と化学的成膜法とに分類される。

物理的成膜法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、イオン注入法、イオンビームスパッタリング法、プラズマイオン注入法などが挙げられる。

- 25     化学的成膜法としては、例えば、熱CVD法、光CVD法、プラズマCVD法（マイクロ波CVD法、高周波CVD法等）などの化学的気相成長法（CVD）が挙げられる。

薄膜の材質としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、ニッケル、ジルコニウム、金、銅、錫、インジウム、チタニウム、クロムなどの金属；酸化ケイ素、酸化ア

ルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウムなどの金属酸化物； $\text{SiN}$ 、 $\text{CrN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{TiAlN}$ などの金属窒化物； $\text{C}_x\text{H}_y$ （非晶質炭素膜を含む）を代表的な組成とするものなどが挙げられる。これらの材質の中でも、非晶質炭素膜において、薄膜の密着性が著しく改善される。

- 5      ここで、非晶質炭素膜について説明する。非晶質炭素膜は、X線回析ではっきりとした結晶構造を示さないアモルファス状の炭素膜または炭素膜中に存在する炭素の未結合手に水素を結合させた水素化炭素膜である。

非晶質炭素膜の形成は、常法に従えばよく、例えば、特開平5-221691号公報、特開平11-70152号公報、特開平11-92935号公報、特開  
10 平11-102518号公報、特開平11-246975号公報、特開2000-117881号公報、特開2000-272156号公報、特開2001-180700号公報、特開2001-232714号公報、特開2001-240115号公報、特開2001-310412号公報、特開2001-316489号公報など  
9 号公報などに開示される方法を用いることができる。

- 15      具体的な形成方法としては、例えば、イオンプレーティング法、スパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、プラズマイオン注入法などの物理的成膜法やプラズマCVD法、マイクロ波CVD法、高周波CVD法などの化学的成膜法が挙げられる。これらの方法は、膜形成装置内でプラズマを発生させ原料ガスをイオン化または励起させる方法であり、原料ガスを、例えば直流電圧を印加し  
20 てプラズマ分解する方法、高周波を印加してプラズマ分解する方法、マイクロ波放電によってプラズマ分解する方法、電子サイクロトロン共鳴による加熱によって熱分解する方法等が挙げられる。これらの中でも、成膜速度を大きく且つ成膜温度を低くしたい場合はマイクロ波プラズマ法や電子サイクロトロン共鳴法が好ましく、大面積の基材表面を成膜する場合は高周波プラズマ法が好ましい。

- 25      非晶質炭素膜の原料ガスとしては、通常、炭素原子と水素原子とを含有するガスが用いられ、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等のアルカン系ガス；エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン等のアルケン系ガス；ペンタジエン、ブタジエン等のアルカジエン系ガス；アセチレン、メチルアセチレン等のアルキン系ガス；ベンゼン、トルエン、キシレン、インデン、



ナフタレン、フェナントレン等の芳香族炭化水素系ガス；シクロプロパン、シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカン系ガス；メタノール、エタノール等のアルコール系ガス；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系ガス；メタナール、エタナール等のアルデヒド系ガス等が挙げられる。これらの原料ガス  
5 は、単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

他の原料ガスとしては、上記の炭素原子と水素原子とを含有するガスと希ガスの混合ガス；一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガスなど炭素原子と酸素原子のみから構成されるガスと上記ガスの混合ガス；一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガスなど炭素原子と酸素原子のみから構成されるガスと水素ガスとの混合ガス；一酸化炭素  
10 ガス、二酸化炭素ガスなど炭素原子と酸素原子のみから構成されるガスと酸素ガスや水蒸気との混合ガスなどが挙げられる。

これらの混合ガス中における水素ガス、酸素ガス（酸素含有ガス）、希ガスの混合量は、使用する膜形成装置の種類、混合ガスの種類や成膜圧力等に応じて適宜選択する。それらの条件を選択することにより、成膜された非晶質炭素膜に含  
15 まれる水素原子濃度および酸素原子濃度を所望の値に調節できる。

また、イオンビームスパッタリング法により非晶質炭素膜を形成する際に用いられる炭素源としては、黒鉛、ダイヤモンド等の炭素同位体の固体が挙げられる。これらは水素ガスや希ガス雰囲気下のプラズマ中に設置して使用される。

以上の方法により、基材表面に形成された非晶質炭素膜は、ラマン分光法によって確認することができる。また、非晶質炭素膜中の水素及び酸素原子濃度はS  
20 IMS（二次イオン質量分光法）により確認することができる。

薄膜の膜厚は、特に限定されないが、通常、 $1\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ 、好ましくは $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ である。

薄膜が非晶質炭素膜である場合、その膜厚は、使用目的に応じて適宜選択されるが、過度に厚くなりすぎると膜の内部応力により剥離や変形等のおそれがあるため、通常、 $100\text{ }\mu\text{ m}$ 以下、好ましくは $50\text{ }\mu\text{ m}$ 以下、より好ましくは $10\text{ }\mu\text{ m}$ 以下、最も好ましくは $5\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であり、逆に過度に薄くなると薄膜の機能が低下するため、通常、 $0.0001\text{ }\mu\text{ m}$ 以上、好ましくは $0.001\text{ }\mu\text{ m}$ 以上、より好ましくは $0.01\text{ }\mu\text{ m}$ 以上、最も好ましくは $0.05\text{ }\mu\text{ m}$ 以上である。  
25

薄膜の材質を選択することにより、例えば、着色性、隠蔽性、滑り性、ブロッキング防止性、帯電防止性、ガスバリア性、水蒸気バリア性、耐水性、親水性、耐摩耗性、防曇性、易筆記性、艶消し性などの機能を有する積層体を得ることができる。

- 5 薄膜は、ポリマー基材表面の全面に形成されていても、部分的に形成されていても、特定のパターン状に形成されていてもよい。

本態様の積層体は、前記薄膜の表面に、さらに、乾式成膜法により該薄膜とは異なる材質の薄膜を1層または複数層形成したものであってもよい。

- 10 本態様の積層体の製造方法は、ポリマー基材の表面に、共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムを含有するプライマーを塗布して、前記ポリマー基材の表面にプライマー層を形成した後、前記プライマー層表面に乾式成膜法により薄膜を積層することを特徴とする。

本態様においては、まず、ポリマー基材の表面に、前記の環化ゴムを含有するプライマーを塗布する。

- 15 プライマーは、通常、前記の環化ゴム及び必要に応じて配合される添加剤を、溶媒に溶解もしくは分散したものである。この際に用いる溶媒としては、特に限定されないが、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒；メ  
20 チルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸プロピルなどのエステル系溶媒；エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどのアルコール系溶媒；ジエチルエーテル、ジブチルエーテルなどのエーテル系溶媒；クロロホルム、ジクロロエタンなどのハロゲン系溶媒；水などが挙げられる。これらの中では、溶解性および揮発性などの観点から、脂肪族  
25 炭化水素系溶媒、脂環式炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒が好ましく使用できる。

前記プライマーの固形分濃度は、特に限定されないが、通常、0.1～50重量%、好ましくは0.5～40重量%、より好ましくは1～30重量%である。また、プライマーの粘度は、塗布方法により大幅に異なるものではあるが、通常、

0.01～100 dPa・s の範囲内である。

プライマーの塗布方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の方法を用いることができる。

塗布方法としては、例えば、グラビア印刷法、凸版印刷法、オフセット印刷法、  
5 グラビアオフセット印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、ドライオフセ  
ット法、インクジェット印刷法、静電印刷法等の各種印刷法；スピコート法、  
ロールコート法、コンマコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート  
法、フローコート法、ナイフコート法、エアーナイフコート法、ロッドコート法、  
キスコート法、リップコート法、ダイコート法、スプレーコート法、ディップコ  
10 ート法などが挙げられる。

プライマーを塗布後、通常、加熱等により溶媒を揮発させる。プライマーが、  
紫外線や電子線などの活性放射線により硬化するものである場合は、活性放射線  
を照射して硬化させることもできる。

以上のようにして、前記ポリマー基材の表面にプライマー層を形成した後、前  
15 記プライマー層表面に乾式成膜法により薄膜を積層する。

乾式成膜法の条件は、採用する乾式成膜法の種類、薄膜の材質および薄膜の膜  
厚に応じて、適宜選択すればよい。

## B. 第2の態様

第2の態様の積層体は、ポリマー成形材料に共役ジエン重合体環化物またはそ  
20 の誘導体である環化ゴムが配合されたポリマー基材と、前記ポリマー基材の表面  
に乾式成膜法により積層された薄膜と、を有することを特徴とする。

本態様に用いる環化ゴムは、第1の態様で説明したものと同一ものを使用でき  
る。

本態様に用いるポリマー基材は、ポリマー成形材料に前記の環化ゴムが配合さ  
25 れたものである。環化ゴムの配合量は、ポリマー成形材料100重量部に対して、  
通常、0.1～50重量部、好ましくは0.5～20重量部、より好ましくは1  
～10重量部である。配合量が少なすぎると薄膜の密着性が劣る傾向にあり、逆  
に多すぎるとポリマー基材の機械的強度を低下させる場合がある。

前記のポリマー成形材料を構成するポリマーとしては、第1の態様のポリマー

基材の項で説明したものと同一ものを使用できる。

ポリマー成形材料は、上記のポリマー以外に、必要に応じて、充填剤、帯電防止剤、老化防止剤、潤滑剤、架橋剤、ブロッキング防止剤、着色剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤などの添加剤を含有してもよい。

- 5     ポリマー成形材料に環化ゴムを配合する方法としては、特に限定されないが、通常、熔融混練する方法が採用される。

ポリマー基材の形状、成形方法、成形品、厚み等については、第1の態様で述べたものと同じであるので、ここでの説明は省略する。

- 10    本態様における薄膜は、前記のポリマー基材の表面に乾式成膜法により積層されるものであり、第1の態様で説明したものと同一ものを使用できる。

薄膜の材質を選択することにより、第1の態様で述べたように種々の機能を有する積層体を得ることができる。また、第1の態様と同様、薄膜は、ポリマー基材表面の全面に形成されていても、部分的に形成されていても、特定のパターン状に形成されていてもよい。

- 15    本態様の積層体は、前記薄膜の表面に、さらに、乾式成膜法により該薄膜とは異なる材質の薄膜を1層または複数層形成したものであってもよい。

本態様の積層体の製造方法は、ポリマー成形材料に共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムが配合されたポリマー基材の表面に、乾式成膜法により薄膜を積層することを特徴とする。

- 20    乾式成膜法の条件は、採用する乾式成膜法の種類、薄膜の材質および薄膜の膜厚に応じて、適宜選択すればよい。

- 25    本発明の積層体は、種々の用途に用いることができ、例えば、バンパー、コーナーバンパー、バンパーエアードムスカート、マッドガード、サイドモール、ホイールキャップ、スポイラー、サイドステップ、ドアミラーベースなどの自動車外装部品；インスツルメントパネル、レバー、ノブ、ダッシュボード、ドアライナーなどの自動車内装部品；コネクタ、キャッププラグ、ポット、冷蔵庫、照明器具、オーディオ機器、OA機器などの電気機器部品；カラーボックス、収納ケースなどの日用雑貨品；カップ麺、菓子、野菜などの食品包装やYシャツ、Tシャツ、パンティーストッキングなどの繊維製品包装などのガスバリア性の包装



フィルム材;などとして好適に使用できる。また、金属蒸着を施したフィルムは、防湿性や酸素バリア性を必要とするポテトチップス等の食品の包装に、特に好適に使用できる。

5      なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

#### 実施例

10      以下に実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下の記載における「部」および「%」は特に断りのない限り重量基準である。

分析および評価は以下のように行なった。

##### (1) 重合体の重量平均分子量 (Mw)

15      ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ (GPC) 法により、標準ポリスチレン換算値で、重量平均分子量 (Mw) を求めた。

##### (2) 環化ゴムの環化率

環化率は、下記 (i) 及び (i i) の文献に記載された方法に準じて、 $^1\text{H-NMR}$  測定により求めた。

20      (i) M. a. Golub and J. Heller. Can. J. Chem, 41, 937 (1963)

(i i) Y. Tanaka and H. Sato, J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed., 17, 3027 (1979)

##### (3) 変性環化ゴム中の極性基量

25      無水マレイン酸で変性した環化ゴムは、付加した無水マレイン酸に由来する酸無水物基と該酸無水物基が加水分解したカルボキシル基を有する。この環化ゴムのフーリエ変換赤外スペクトルを測定し、酸無水物基のピーク強度 ( $1760 \sim 1780 \text{ cm}^{-1}$ ) を測定して、検量線法により酸無水物基の含有量を求めた。同様にカルボキシル基のピーク強度 ( $1700 \text{ cm}^{-1}$ ) を測定して、検量線法によ

りカルボキシル基の含有量を測定した。

水酸基含有化合物で変性した環化ゴムの水酸基価を、「基準油脂分析試験法（日本油化学協会）」2, 4, 9, 2-83に記載される方法に準じて測定した。この水酸基価から、変性環化ゴム中の水酸基量を求めた。

5 (4) 密着性（透過型電子顕微鏡観察）

得られた積層フィルムの断面を透過型電子顕微鏡で観察し、酸化珪素膜の密着性を、以下の基準で判定した。結果を表1に示す。

○：観察される断面全体に亘り、酸化珪素膜の剥がれない。

×：観察される断面全体に亘り、酸化珪素膜が剥がれている。

10 (5) 碁盤目試験

蒸着膜の上からカッターにより1mm間隔で縦横互いに直角に交わる各11本の切れ目を入れ、1mm四方の碁盤目を100目作り、市販のセロハン粘着テープ（積水化学製）を貼り、粘着テープを蒸着膜表面に対して垂直方向に引っ張って剥し、100目中の剥離しなかった目の数で示す。

15 (合成例1)

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた耐圧反応器に、10mm角に裁断したポリイソプレン（シスー1, 4単位73%、トランスー1, 4単位22%、3, 4-単位5%、重量平均分子量174, 000）300部を、トルエン700部とともに仕込んだ（ポリマー濃度30%）。反応器内を窒素置換した後、80℃に加熱して攪拌下でポリイソプレンをトルエンに完全に溶解した後、p-トルエンスルホン酸（無水）2.07部を投入し、80℃で環化反応を行った。約4時間後、炭酸ナトリウム0.8部を含む25%炭酸ナトリウム水溶液を投入して反応を停止した。80℃で30分間攪拌後、ろ過助剤（ラジオライト）2部添加し、孔径が1μmのガラス繊維製のフィルター（GA-100：アドバンテック東洋（株）製）を用いて、触媒残渣を除去した。

この溶液に老化防止剤（イルガノックス1010：チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）0.3部を添加した後、160℃でトルエンを除去し、溶液の固形分濃度が70～75重量%になった時点で、フッ素樹脂をコーティングした金属製バットに流し込み、75℃にて減圧乾燥して環化ゴムAを得た。得られた

環化ゴムAの分析を行い、結果を表1に示す。

(合成例2)

ポリイソプレンとしてシスー1,4単位68%、トランスー1,4単位25%、3,4-単位7%、重量平均分子量92,100のものを使用すること、p-トルエンスルホン酸（トルエン中で、水分量が150ppm以下になるように、還流脱水したもの）の使用量を2.81部に変えること、炭酸ナトリウム1.08部を含む25%炭酸ナトリウム水溶液を投入して反応を停止すること以外は、合成例1と同様にして環化ゴムBを得た。得られた環化ゴムBの分析を行い、結果を表1に示す。

10 (合成例3)

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた耐圧反応器に、10mm角に裁断したポリイソプレン（シスー1,4単位70%、トランスー1,4単位24%、3,4-単位6%、重量平均分子量141,000）300部を、トルエン700部とともに仕込んだ（ポリマー濃度30%）。反応器内を窒素置換した後、80℃に加温して攪拌下でポリイソプレンをトルエンに完全に溶解した後、p-トルエンスルホン酸（無水）2.69部を投入し、80℃で環化反応を行った。約4時間後、炭酸ナトリウム1.03部を含む25%炭酸ナトリウム水溶液を投入して反応を停止した。80℃で30分間攪拌後、ろ過助剤（ラジオライト）2部添加し、孔径が1μmのガラス繊維製のフィルター（GA-100：アドバンテック東洋（株）製）を用いて、触媒残渣を除去した。

この溶液に老化防止剤（イルガノックス1010：チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）0.3部を添加した後、160℃でトルエンを除去し、溶液の固形分濃度が70～75重量%になった時点で、無水マレイン酸9部を投入し、180℃で1時間反応させた。反応後、180℃で窒素を流しながら、未反応無水マレイン酸およびトルエンを除去した後、75℃にて減圧乾燥して変性環化ゴムCを得た。得られた変性環化ゴムCの分析を行い、結果を表1に示す。

(合成例4)

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた耐圧反応器に、10mm角に裁断したポリイソプレン（シスー1,4単位68%、トランスー1,

4単位25%、3, 4-単位7%、重量平均分子量92, 100) 300部を、トルエン700部とともに仕込んだ(ポリマー濃度30%)。反応器内を窒素置換した後、80℃に加温して攪拌下でポリイソプレンをトルエンに完全に溶解した後、p-トルエンスルホン酸(無水) 2.07部を投入し、80℃で環化反応  
5 を行った。約4時間後、炭酸ナトリウム0.8部を含む25%炭酸ナトリウム水溶液を投入して反応を停止した。80℃で30分間攪拌後、ろ過助剤(ラジオリイト) 2部添加し、孔径が1  $\mu$ mのガラス繊維製のフィルター(GA-100:アドバンテック東洋(株)製)を用いて、触媒残渣を除去した。

この溶液に老化防止剤(イルガノックス1010:チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製) 0.3部を添加した後、160℃でトルエンを除去し、溶液の  
10 固形分濃度が50~60重量%になった時点で、ヒドロキシエチルアクリレート15部、アゾ系開始剤ACHN(1, 1-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル) 1.5部を投入し、140℃で1時間反応させた。反応後、140℃で窒素を流しながら、未反応ヒドロキシエチルメタアクリレート及びトルエンを  
15 除去したのち、フッ素樹脂をコーティングした金属製バットに流し込み、75℃にて減圧乾燥して、変性環化ゴムDを得た。この変性環化ゴムDの分析を行い、結果を表1に示す。

#### A. 第1の態様の積層体

(実施例1~4)

20 環化ゴムA~Dを、トルエン/メチルエチルケトン=8/2(重量比)混合溶液に、20%となるように溶解して、プライマーを調製した。

ポリプロピレン(F-200S:出光石油化学株式会社製) 100部およびイルガノックス1010(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製) 0.01部をヘンシェルミキサーで混合し、その後、二軸押出機を用いて、200℃で溶融  
25 混練して、ペレットを得た。このペレットを、単軸押出機を用いて、マルチマニホールド型Tダイから樹脂温度250℃、冷却ロール温度30℃の条件で押出し、厚さ1000  $\mu$ mのシートを得た。このシートを125℃に加熱した延伸ロールを用いて縦方向に5倍延伸し、次いで、155℃の熱風を循環させたテンター内で横方向に10倍延伸し、さらに、70℃で2秒間熱固定して二軸延伸フィルム



を得た。フィルムの厚みは $25\text{ }\mu\text{m}$ であった。

この二軸延伸フィルムの片面に、膜厚が $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ になるように上記の各プライマーを塗布した後、 $80^{\circ}\text{C}$ で乾燥した。

- 5 得られたフィルムのプライマー塗布面に、巻取り式真空蒸着装置を使用し、蒸着材料として $\text{SiO}$ （住友シチックス（株）製）を用い、それを高周波加熱方式で蒸発させ、圧力 $8\times 10^{-5}\text{ Torr}$ の条件下で、膜厚 $25\text{ nm}$ の酸化珪素膜を積層した。

得られた積層フィルムにおける酸化珪素膜の密着性を透過型電子顕微鏡観察により評価した。結果を表1に示す。

10 （比較例1）

プライマーを使用せずに、実施例1と同様に、酸化珪素膜を積層した積層フィルムを得た。この積層フィルムにおける酸化珪素膜の密着性を透過型電子顕微鏡観察により評価し、その結果を表1に示す。

表 1

	実施例				比較例
	1	2	3	4	
(変性) 環化ゴム	A	B	C	D	—
重量平均分子量	134, 800	73, 000	113, 800	76, 000	—
環化率 (%)	74	75	79	75	—
極性基含有量 (mmol / 100 g)					
酸無水物基	—	—	23	—	—
カルボキシシル基	—	—	25	—	—
水酸基	—	—	—	36	—
薄膜の密着性	○	○	○	○	×

## (実施例 5)

変性環化ゴム C を、トルエン／酢酸エチル＝3／1（重量比）混合溶媒に、2 % になるように溶解して、プライマーを調製した。

熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂（ZEONEX 280、数平均分子量約 28, 5 000、ガラス転移温度 140℃：日本ゼオン株式会社製）のペレットを、90℃ で 3 時間乾燥した後、金型温度 100℃、樹脂温度 290℃で射出成形して、2 mm×50 mm×50 mmの成形板を得た。

上記の成形板上に、上記のプライマーを、スピンコーターにて塗布し、80℃ にて加熱乾燥した。プライマー層の膜厚は約 5 μmであった。

10 このプライマー層の表面に、13.56 MHz の高周波電源を用いたスパッタリングにより、膜厚 30 nm の酸化珪素（SiO<sub>x</sub>）薄膜を形成した。成膜条件は純度 99.99 % のシリコンをターゲットとした酸素との反応性スパッタリング法を用い、成膜時の圧力は 0.2 Pa、投入電力 120 W で 5 分間成膜した。この積層体を、90℃で 60 分間熱処理した後、室温まで放冷した。

15 得られた試験片における酸化珪素薄膜の密着性を基盤目試験により評価したところ、100 であり、密着性に優れていた。

## (比較例 2)

プライマーを塗布せずに、実施例 5 と同様に、成形板上に膜厚 30 nm の酸化珪素（SiO<sub>x</sub>）薄膜を形成した試験片を得た。この試験片における酸化珪素薄  
20 膜の密着性を基盤目試験により評価したところ、0 であり、酸化珪素薄膜は剥がれてしまい、密着性に極めて劣っていた。

## B. 第 2 の態様の積層体

## (実施例 6)

環化ゴム A 5 部、ポリプロピレン（F-200S：出光石油化学株式会社製）  
25 95 部およびイルガノックス 1010（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）0.01 部をヘンシェルミキサーで混合し、その後、二軸押出機を用いて、200℃で熔融混練して、ペレットを得た。このペレットを、単軸押出機を用いて、マルチマニホールド型 T ダイから樹脂温度 250℃、冷却ロール温度 30℃ の条件で押出し、厚さ 1000 μm のシートを得た。このシートを 125℃に加

熱した延伸ロールを用いて縦方向に5倍延伸し、次いで、155℃の熱風を循環させたテンター内で横方向に10倍延伸し、さらに、70℃で2秒間熱固定して二軸延伸フィルムを得た。フィルムの厚みは25 $\mu$ mであった。

得られたフィルムの表面に、巻取り式真空蒸着装置を使用し、蒸着材料として  
5 SiO<sub>2</sub>（住友シチックス（株）製）を用い、それを高周波加熱方式で蒸発させ、圧力 $8 \times 10^{-5}$  Torrの条件下で、膜厚25nmの酸化珪素膜を積層した。

得られた積層フィルムにおける酸化珪素膜の密着性を透過型電子顕微鏡観察により評価した。結果を表2に示す。

（実施例7～9）

10 環化ゴムAを、それぞれ（変性）環化ゴムB～Dに代える以外は、実施例6と同様にして、酸化珪素膜を積層した積層フィルムを得た。それぞれのフィルムにおける酸化珪素膜の密着性を透過型電子顕微鏡観察により評価した。それらの結果を表2に示す。

（比較例3）

15 環化ゴムAを配合せず、ポリプロピレン（F-200S：出光石油化学株式会社製）の配合量を100部に代える以外は、実施例6と同様にして、酸化珪素膜を積層した積層フィルムを得た。このフィルムにおける酸化珪素膜の密着性を透過型電子顕微鏡観察により評価した。その結果を表2に示す。

20

表2

	実施例				比較例
	6	7	8	9	3
（変性）環化ゴム	A	B	C	D	—
薄膜の密着性	○	○	○	○	×

表2より、環化ゴムを配合しないポリプロピレンの延伸フィルムは、酸化珪素



薄膜との密着性に極めて乏しい積層体である（比較例 3）のに対して、本発明の環化ゴムを配合したポリプロピレンの延伸フィルムは、酸化珪素薄膜との密着性に優れた積層体（実施例 6～9）となっていることがわかる。

### C. その他

- 5 第 1 の態様または第 2 の態様において、薄膜として非晶質炭素膜を使用した例を以下に示し、本発明をさらに詳しく説明する。なお、分析および評価は以下のように行った。

#### (6) 重合体の重量平均分子量 ( $M_w$ )

上記と同様の方法により求めた。

- 10 (7) 共役ジエン重合体環化物（環化ゴム）の環化率

プロトン NMR 分析により、共役ジエン重合体の環化反応前後における二重結合由来プロトンのピーク面積をそれぞれ測定し、環化反応前を 100 としたときの環化物中に残存する二重結合の割合を求めた。そして、計算式 =  $(100 - \text{環化物中に残存する二重結合の割合})$  により環化率 (%) を求めた。

- 15 (8) 重合体のゲル量

重合体 0.2 g をトルエン 200 ml に 48 時間浸漬した後、トルエンに溶解せずに残存する不溶解分（乾燥固形分）の重量割合 (%) を求めた。

#### (9) 変性共役ジエン系重合体環化物（変性環化ゴム）中の極性基量

カルボキシル基量は酸価から求めた。

- 20 酸価：変性重合体の酸価は、“基準油脂分析試験法”（日本油化学協会）2, 4, 1-83 に記載される方法に準じて測定した。

#### (10) 碁盤目試験（密着性試験）

- 25 基材表面に非晶質炭素膜を形成後、カッターを用いて、非晶質炭素膜面上に 2 mm 間隔で素地に達する切れ目を 11 本作り、それと直角に交わるように同様の切れ目を 11 本作り、2 mm 四方の碁盤目を 100 個作成した。その碁盤目上にセロファン粘着テープを密着させて手前 45° 方向に引き剥がし、塗装面が残存する碁盤目の個数を計測し次の 3 段階で評価した。

○：50/100 以上

△：30/100～49/100

×：29／100以下、カッター切り時に剥がれたもの、または非晶質炭素膜の形成がされなかったもの。

(合成例5)

5 攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた耐圧反応器にポリイソプレン（シスー1，4ーイソプレン単位73%、トランスー1，4ーイソプレン単位22%、3，4ーイソプレン単位5%、重量平均分子量が174,000）300部を10mm角に裁断し、トルエン700部とともに仕込んだ。反応器内を窒素置換した後、80℃に加温して、攪拌下でポリイソプレンをトルエンに溶解した。完全に溶解した後、pートルエンスルホン酸（無水）2.07部を  
10 投入し、溶液を80℃に保ち、攪拌を続けて環化反応を行った。約4時間後、炭酸ナトリウム0.80部を水4部に溶解した水溶液を投入して反応を停止した。80℃で30分間攪拌後、ろ過助剤（ラジオライト）2部添加し、孔径1μmのフィルターを用いて触媒残渣を除去した。

この溶液に老化防止剤（イルガノックス1010：チバ・スペシャリティー・ケミカルズ製）0.3部を添加した後、160℃で攪拌を行いながらトルエンを除去し、固形分濃度が70%になった時点で、四フッ化エチレン樹脂製バットに流し込んだ。75℃にて減圧乾燥して環化ゴムEを得た。

環化ゴムEの重量平均分子量は134,800、環化率は74%、ゲル量は0%であった。

20 (合成例6)

攪拌機、温度計及び窒素ガス導入管を備えた耐圧反応器にポリイソプレン（シスー1，4ーイソプレン単位70%、トランスー1，4ーイソプレン単位24%、3，4ーイソプレン単位6%、重量平均分子量が141,000）300部を10mm角に裁断し、トルエン700部とともに仕込んだ。反応器内を窒素置換  
25 した後、80℃に加温して、攪拌下でポリイソプレンをトルエンに溶解した。完全に溶解した後、pートルエンスルホン酸（無水）2.69部を投入し、溶液を80℃に保ち、攪拌を続けて環化反応を行った。約4時間後、炭酸ナトリウム1.03部を水5.2部に溶解した水溶液を投入して反応を停止した。80℃で30分間攪拌後、ろ過助剤（ラジオライト）2部添加し、孔径1μmのフィルターを

用いて触媒残渣を除去した。

この溶液に老化防止剤（イルガノックス 1010：チバ・スペシャリティー・ケミカルズ製）0.3部を添加した後、180℃で攪拌を行いながらトルエンを除去し、固形分濃度が70%になった時点で無水マレイン酸9.0部を投入し、その温度を保ちながら、1時間反応させた。次いで、180℃で窒素を流しながら、未反応無水マレイン酸及びトルエンを除去したのち、四フッ化エチレン樹脂製バットに流し込んだ。それを、75℃で減圧乾燥して変性環化ゴムFを得た。

変性環化ゴムFの重量平均分子量は113,800、環化率は79%、ゲル量0%であった。また、変性環化ゴムFに付加したカルボキシル基量は、重合体100gあたり、38mmolであった。

（実施例10～14）

表3に示すポリマー成形材料を射出成形して2種類の成形板（厚さ3mm×幅50mm×長さ80mm）を作成した。

表3

基材	ポリマー成形材料
X	ポリプロピレン樹脂 (J-3054HP：出光石油化学（株）製)
Y	エチルテトラシクロドデセン単位15重量%およびジシクロペンタジエン単位85重量%からなる開環重合体の水素添加物（ $T_g = 103^\circ\text{C}$ 、水素添加率99%以上）

環化ゴムEおよびFを用い、表4に示すプライマー処方に準じて高速攪拌機（ディスペー）で10分間混合した後、流動性を流下時間で13～14秒になるようにトルエンで希釈し、2種類のプライマーEおよびFを調製した。ここで、前記の流下時間は、JIS K 5400に規定されたフォードカップNo. 4法に準じて、20℃における流下時間のことである。

表 4

	プライマーE	プライマーF
プライマー処方（部）		
環化ゴムE	1 5	—
環化ゴムF	—	1 5
酸化チタン	1 5	1 5
キシレン	7 0	7 0

成形板X及びYを水でよく洗浄して乾燥した。口径1.0mmのスプレーガンを用いて、スプレー圧3.5～5.0MPaの条件で、成形板表面に乾燥後の膜厚が10μmになるように、表5に示す組み合わせで、プライマーを塗布した後、乾燥した。

次いで、アセチレンガスを原料ガスとして初期減圧度 $2 \times 10^2$ Paの条件でプラズマイオン注入法により、プライマー層表面に、膜厚がそれぞれ表5に示す厚みになるように、非晶質炭素膜を形成した積層体を得た。積層体の基盤目（密着性）試験を行い、それらの結果を表5に示す。

（比較例4）

環化ゴムを含有するプライマーを塗布しない以外は、実施例10と同様に行い非晶質炭素膜を形成した積層体を得た。この積層体の基盤目（密着性）試験を行い、その結果を表5および表6に示す。



表 5

	実施例					比較例
	1 0	1 1	1 2	1 3	1 4	4
ポリマー基材	X	X	X	X	Y	X
プライマー種類	E	E	E	F	F	—
非晶質炭素膜厚 (μm)	0. 1	0. 5	1	1	1	0. 1
密着性	○	○	○	○	○	×

(実施例 1 5 および 1 6)

表 6 に示す配合処方、各配合成分をヘンシェルミキサーで混合し、その混合部を二軸押出機 (3 5 mm ϕ) に投入して、2 0 0℃、スクリュウ回転数 2 0 0 r p m で混練し、ポリマー基材組成物のペレットを得た。次に、このペレットを用いて射出成形して、厚さ 3 mm×幅 5 0 mm×長さ 8 0 mm の成形板を作製した。

これらの成形板表面に、アセチレンガスを原料ガスとして初期減圧度 2 × 1 0 <sup>2</sup> P a の条件でプラズマイオン注入法により、膜厚が 1 μ m の非晶質炭素膜を形成した積層体を得た。積層体の基盤目 (密着性) 試験を行い、それらの結果を表 6 に示す。

表 6

	実施例		比較例
	1 5	1 6	4
ポリマー基材組成物（部）			
ポリプロピレン樹脂＊ 1	9 5	9 5	1 0 0
環化ゴム E	5	—	—
環化ゴム F	—	5	—
老化防止剤＊ 2	0. 1	0. 1	—
非晶質炭素膜厚（μ m）	1	1	0. 1
密着性	○	○	×

＊ 1：J－3 0 5 4 H P（出光石油化学（株）製）

＊ 2：イルガノックス 1 0 1 0（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製）

5

表 5 および 6 から以下のようなことがわかる。

プライマーを塗布することなく、ポリプロピレン樹脂のみからなるポリマー基材表面に、非晶質炭素膜を形成した比較例 4 の積層体は、非晶質炭素膜の密着性に極めて劣っている。

10

比較例 4 に比べ、環化ゴムを含有するプライマー層を有する積層体および環化ゴムを配合したポリマー基材の積層体は、非晶質炭素膜の密着性に優れている（実施例 1 0 ～ 1 6）。しかも、非晶質炭素膜の膜厚を厚くした場合においても、非晶質炭素膜の密着性に優れている（実施例 1 1 ～ 1 6）。

15

産業上の利用可能性

本発明の積層体は、装飾性、ガスバリア性、光遮断性、透明性、耐薬品性、耐食性などの表面処理を施したプラスチック成形品として、各種容器、包装材などの種々の用途に適用できる。

## 請求の範囲

1. ポリマー基材と、前記ポリマー基材の表面に形成された、共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムを含有するプライマー層と、前記プライマー層表面に乾式成膜法により積層された薄膜と、を有する積層体。
2. 環化ゴムの重量平均分子量が1,000～1,000,000である前記請求の範囲第1項に記載の積層体。
3. 環化ゴムの環化率が10%以上である前記請求の範囲第1項または第2項に記載の積層体。
4. 環化ゴムのゲル量が10重量%以下である前記請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の積層体。
5. プライマー層中の環化ゴムの含有量が10重量%以上である前記請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の積層体。
6. 共役ジエン重合体環化物の誘導体が、極性基含有化合物を用いる変性反応で共役ジエン重合体環化物に極性基が導入されたものである前記請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の積層体。
7. 極性基が酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、エステル基、エポキシ基およびアミノ基からなる群より選ばれた少なくともひとつの基である前記請求の範囲第6項に記載の積層体。
8. 導入された極性基の比率が、環化ゴム100g当たり、0.1～200ミリモルである前記請求の範囲第6項または第7項に記載の積層体。
9. プライマー層の膜厚が0.1～200 $\mu$ mである前記請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の積層体。
10. ポリマー基材を構成するポリマーが炭化水素系樹脂である前記請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の積層体。
11. 薄膜の膜厚が1nm～100 $\mu$ mである前記請求の範囲第1項～第10項のいずれかに記載の積層体。
12. 薄膜が非晶質炭素膜である前記請求の範囲第1項～第11項のいずれかに記載の積層体。



- 1 3. ポリマー基材の表面に、共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムを含有するプライマーを塗布して、前記ポリマー基材の表面にプライマー層を形成した後、前記プライマー層表面に乾式成膜法により薄膜を積層することを特徴とする積層体の製造方法。
- 5 1 4. ポリマー成形材料に共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムが配合されたポリマー基材と、前記ポリマー基材の表面に乾式成膜法により積層された薄膜と、を有する積層体。
- 1 5. 環化ゴムの重量平均分子量が 1, 0 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0 である前記請求の範囲第 1 4 項に記載の積層体。
- 10 1 6. 環化ゴムの環化率が 1 0 % 以上である前記請求の範囲第 1 4 項または第 1 5 項に記載の積層体。
- 1 7. 環化ゴムのゲル量が 1 0 重量% 以下である前記請求の範囲第 1 4 項 ~ 第 1 6 項のいずれかに記載の積層体。
- 1 8. 共役ジエン重合体環化物の誘導体が、極性基含有化合物を用いる変性反応  
15 で共役ジエン重合体環化物に極性基が導入されたものである前記請求の範囲第 1 4 項 ~ 第 1 7 項のいずれかに記載の積層体。
- 1 9. 極性基が酸無水物基、カルボキシ基、水酸基、エステル基、エポキシ基およびアミノ基からなる群より選ばれた少なくともひとつの基である前記請求の範囲第 1 8 項に記載の積層体。
- 20 2 0. 導入された極性基の比率が、環化ゴム 1 0 0 g 当たり、0. 1 ~ 2 0 0 ミリモルである前記請求の範囲第 1 8 項または第 1 9 項に記載の積層体。
- 2 1. 環化ゴムの配合量が、ポリマー成形材料 1 0 0 重量部に対して、0. 1 ~ 5 0 重量部である前記請求の範囲第 1 4 項 ~ 第 2 0 項のいずれかに記載の積層体。
- 2 2. ポリマー成形材料を構成するポリマーが炭化水素系樹脂である前記請求の  
25 範囲第 1 4 項 ~ 第 2 1 項のいずれかに記載の積層体。
- 2 3. 薄膜の膜厚が 1 n m ~ 1 0 0  $\mu$  m である前記請求の範囲第 1 4 項 ~ 第 2 2 項のいずれかに記載の積層体。
- 2 4. 薄膜が、非晶質炭素膜である前記請求の範囲第 1 4 項 ~ 第 2 3 項のいずれかに記載の積層体。

25. ポリマー成形材料に共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムが配合されたポリマー基材の表面に、乾式成膜法により薄膜を積層することを特徴とする積層体の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000403

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl<sup>7</sup> B32B25/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPIL

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-114636 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 May, 1988 (19.05.88), Claims; page 3, upper left column, lower right column, lines 13 to 14; examples (Family: none)	1, 3-5, 9-11, 13, 14, 16, 17, 21-23, 25 2, 6-8, 12, 15, 18-20, 24
Y		
X	JP 2003-4526 A (NISSHA Printing Co., Ltd.), 08 January, 2003 (08.01.03), Claims; Par. No. [0029]; Fig. 2 (Family: none)	1, 3-5, 9-11, 13, 14, 16, 17, 21-23, 25 2, 6-8, 12, 15, 18-20, 24
Y		

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 April, 2004 (14.04.04)

Date of mailing of the international search report  
11 May, 2004 (11.05.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000403

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 52-39672 B (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 06 October, 1977 (06.10.77), Claims; column 3, line 36 to column 4, line 1 (Family: none)	2, 6, 8, 15, 18, 20
Y	JP 59-13237 A (Kuraray Co., Ltd.), 24 January, 1984 (24.01.84), Page 2, lower left column, line 9 to page 3, lower right column, line 9 (Family: none)	7, 19
Y	JP 50-72702 A (Kuraray Co., Ltd.), 16 June, 1975 (16.06.75), Page 2, upper right column, line 17 to page 3, upper right column, line 2 (Family: none)	7, 19
Y	JP 2002-225170 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 14 August, 2002 (14.08.02), Claims (Family: none)	12, 24
Y	JP 2003-11255 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 January, 2003 (15.01.03), Claims (Family: none)	12, 24



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B32B25/16

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B32B

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 63-114636 A (大日本印刷株式会社)、 1988.05.19、 請求の範囲、第3頁左上欄、右下欄第13-14行、実施例 (ファミリーなし)	1、3-5、 9-11、 13、14、 16、17、 21-23、 25
Y		2、6-8、 12、15、 18-20、 24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.04.2004

国際調査報告の発送日

11.5.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平井 裕彰

4S

9633

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2003-4526 A (日本写真印刷株式会社) 、 2003.01.08、請求の範囲、0029、図2 (ファミリーなし)	1、3-5、 9-11、 13、14、 16、17、 21-23、 25
Y		2、6-8、 12、15、 18-20、 24
Y	J P 52-39672 B (住友化学工業株式会社) 、 1977.10.06、 請求の範囲、第3欄第36行-第4欄第1行 (ファミリーなし)	2、6、8、 15、18、 20
Y	J P 59-13237 A (株式会社クラレ) 、 1984.01.24、第2頁左下欄第9行-第3頁右下欄第9行 (ファミリーなし)	7、19
Y	J P 50-72702 A (株式会社クラレ) 、 1975.06.16、 第2頁右上欄第17行-第3頁右上欄第2行 (ファミリーなし)	7、19
Y	J P 2002-225170 A (松下電器産業株式会社) 、 2002.08.14、請求の範囲 (ファミリーなし)	12、24
Y	J P 2003-11255 A (松下電器産業株式会社) 、 2003.01.15、請求の範囲 (ファミリーなし)	12、24